Über Chromsäurederivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

ALFRED WESCH

AUS

MANNHEIM.

BADISCHE LANDESBIBLIOTHEK

BUCHDRUCKEREI J. SCHERZ
OFFENBACH a. M.

Prodekan:
Prof. Dr. Osann.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Meinen lieben Eltern.

Theoretischer Teil.

Die Frage nach der Konstitution der höheren Oxydationsprodukte des Chroms, in denen das Chrom als Anionenbildner auftritt, ist noch nicht geklärt. Außer den Chromaten, Bichromaten und Polychromaten, die sich vom Chromsäureanhydrid CrO_3 ableiten, sind in neuerer Zeit noch Perchromate in großer Anzahl und verschiedenartiger, chemischer Zusammensetzung aufgefunden worden. Schon über die Konstitution der Chromate sind zwei verschiedene Ansichten verbreitet. Während man früher die Konstitutionsformel der Chromsäure derjenigen der Schwefelsäure ganz analog $O{=}Cr(OH)(OH){=}O$ schrieb, wurde in neuerer Zeit von Manchot* die Ansicht vertreten, daß das Chrom in der Chromsäure nicht 6- sondern 4-wertig sei, daß also die Konstitutionsformel der Chromsäure $O{<}Cr(OH)(OH){>}O$ laute.

Als Beweis für seine Ansicht führt er an, daß bei der Zersetzung von Chromsäure oder Chromaten mit konzentrierter Schwefelsäure „ein wenig Ozon entstehe", was darauf hindeutet, daß schon in dem Molekül der Chromsäure die Atomverkettung $O{<}{>}O$ vorhanden sei.

Das Auftreten von Ozon wurde schon von Weltzien** behauptet, ist aber später von Marignac** und Jlosvay de N. Jlosva** bestritten worden. Die letzteren wiesen darauf hin, daß die in Bichromaten oft in geringen Spuren auftretenden Verunreinigungen von Chlor das Vorhandensein von Ozon vortäuschen könnten. Und

*) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. (1906), 39, 1352.
**) Gmelin—Kraut 7. Auflage I. 1. S. 36.

eine zweite Fehlerquelle, die ebenfalls Ozon vortäuschen kann, wurde im Verlaufe der folgenden Versuche aufgefunden. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chromate und noch mehr bei der noch heftigeren Reaktion der Schwefelsäure mit Chromsäure entstehen stets äusserst schwer zu kondensierende Nebel, die oft noch nach Reinigung des Gases durch zwei Waschflaschen mit bloßem Auge beobachtet werden konnten. Diese aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure bestehenden Nebel zeigten ebenfalls die chemischen Reaktionen des Ozons. Aus den Arbeiten von Manchot und Kraus geht nicht hervor, ob sie diese Fehlerquellen genügend berücksichtigt haben. Es wurden daher die Versuche von Manchot und Kraus sehr sorgfältig wiederholt; eine Bildung von Ozon, auch nur in geringen Spuren, konnte jedoch dabei nicht nachgewiesen werden.

Im Verlaufe dieser Versuche zeigte sich übrigens, daß bei Abwesenheit anderer riechender Substanzen die empfindlichste Reaktion auf Ozon der Geruch ist. Der äusserst charakteristische Ozongeruch trat stets früher auf als die Bläuung von Jodkaliumstärkepapier oder die Violettfärbung von Tetramethylbasenpapier. —

Die 6-Wertigkeit des Chroms hingegen wird außer durch die Analogie mit der Schwefelsäure durch die Versuche Hittorf's* gestützt, welcher zeigte, daß metallisches Chrom bei der Elektrolyse in wässriger Lösung als Anode direkt als Chromsäure mit 6 elektrochemischen Wertigkeiten in Lösung geht. Auch nach der Formulierung Werners würde das Chrom in der Chromsäure als 6-wertig aufzufassen sein, obwohl die von Werner angenommene Formel $O_2 = Cr \cdot H_2O$ sonst von der bisher üblichen abweicht.

* Zeitschrift für Elektrochemie 1897, S. 482.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit gelang es noch einen wesentlichen Beitrag zur Chemie der Chromate zu liefern, indem ein neues Chromat erhalten werden konnte, das in seinem Verhalten von den bisher bekannten Chromaten verschieden ist. Es hat die empirische Formel $K_2CrO_4 + 4H_2O$, stellt aber kein kristallwasserhaltiges Salz dar, welches die gleiche Konstitution wie das bisher bekannte Kaliumchromat besitzt, sondern einen neuen Salztypus, bei dem das Wasser, wenigstens zum Teil, zur Konstitution des Moleküls selbst gehört, in dem wir also vorläufig annehmen können, das Salz einer bisher unbekannten Orthochromsäure $\begin{matrix} HO- & & -OH \\ HO- & Cr & -OH \\ HO- & & -OH \end{matrix}$ zu besitzen. Die Gründe hierfür sind die folgenden.

Das Salz ist in wässriger Lösung weit löslicher als Kaliumchromat, und auch beim Impfen der konzentrierten Lösung von Kaliumorthochromat mit Kaliumchromat kristallisiert kein Kaliumchromat aus. Im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Kaliumchromat wird ferner Kaliumorthochromat beim Versetzen mit Alkohol aus der wässrigen Lösung als Öl abgeschieden. Aus diesem Öl kristallisiert nach einiger Zeit das Salz obiger Zusammensetzung aus und auf diese Weise kann das Salz auch aus wässriger Lösung umkristallisiert werden.

Von den 4 Molekülen Kristallwasser des Kaliumorthochromates würden nach obiger Formel nur zwei zum Molekül selbst gehören, während zwei Moleküle als Kristallwasser im eigentlichen Sinne fungieren würden. Ein Beweis hierfür ließ sich freilich nicht erbringen. Beim Trocknen im Chlorcalciumexsiccator verliert das Salz sehr bald sein gesamtes Kristallwasser und geht in gewöhnliches Kaliumchromat über. Auch an der Luft verwittert es langsam und bildet gewöhnliches Kaliumchromat. Man könnte auch daran denken

alle 4 Moleküle Wasser in das Molekül der Orthochromsäure mit hineinzuziehen und entsprechend der Werner'schen Formulierung der Chromsäure der Orthochromsäure die Formel $O_3 \equiv Cr \cdot \begin{matrix} \cdot H_2O \\ \cdot H_2O \\ \cdot H_2O \\ \cdot H_2O \end{matrix}$ zu erteilen.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich auf die Konstitution der Chromtetroxydderivate.

Es wurde durch Versetzen einer wässrigen Lösung des später zu beschreibenden Kaliumdichromtetroxydpentacyanids mit Ammoniak Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin gewonnen, ein in feinen, gelbbraunen Nadeln kristallisierendes Salz, dem die Formel $K_2\,[Cr\,O_4\,(CN)_2\,NH_3] + 5\,H_2O$ zukommt.

Daß in diesem Salz alles Chrom im Anion vorhanden ist, konnte durch Überführungsversuche nachgewiesen werden. Ob auch das Kristallwasser zum Molekül selbst gehört, ließ sich nicht mit Sicherheit erweisen. Die Analogie mit dem von Wiede dargestellten Chromtetroxydtricyankalium wird am besten betont, wenn das Wasser als Kristallwasser aufgefaßt wird. Hierdurch wird die Konstitutionsformel auch besonders einfach; sie nimmt die Form

$$K_2 \left[\begin{matrix} CN \cdot & = O \\ CN \cdot Cr & = O \\ NH_3 \cdot & = O_2 \end{matrix} \right] \text{ an.}$$

Dafür aber, daß ein Teil des Kristallwassers doch in das Molekül mit hineinzuziehen ist, spricht einmal die Analogie mit dem später zu beschreibenden Kaliumdichromtetroxydpentacyanid und zweitens der Umstand, daß das Salz beim Trocknen im Chlorcalciumexsiccator Kristallwasser und Ammoniak gleichzeitig abgibt. In diesem Falle könnte man die Konstitutionsformel etwa in der folgenden Weise schreiben:

$$K_2 \left[\begin{matrix} CN \cdot & = (OH)_2 \\ CN \cdot Cr & = (OH)_2 \\ NH_3 \cdot & = O\,(OH)_2 \end{matrix} \right]$$

Wahrscheinlich in Folge seines hohen Wassergehaltes ist das Salz im Gegensatz zu Kaliumchromtetroxydtricyanid bei gewöhnlicher Temperatur durchaus nicht explosiv, verpufft aber bei raschem Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung. An der Luft ist es hygroskopisch, beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen zersetzt es sich langsam unter Ammoniak- und Blausäureabspaltung. Es löst sich in Wasser mit brauner Farbe; die wässrige Lösung reagiert in Folge hydrolytischer Spaltung schwach alkalisch.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung zeigen, daß das Salz in wässriger Lösung weitgehend dissoziiert ist. Und zwar zeigt die Kombination der durch beide Methoden erhaltenen Werte, daß das Salz in mehr als 3 Jonen, wie es der Gleichung

$$K_2\,[CrO_4\,(CN)_2\,NH_3] = 2\,K^{\cdot} + [CrO_4\,(CN)_2\,NH_3]''$$

entsprechen würde, zerfallen ist. Die Zahl der Moleküle, in die ein Molekül des Salzes bei vollkommener Dissoziation in wässriger Lösung gespalten ist, beträgt 5. Das Komplexion ist also noch merklich weiter dissoziiert im Sinne der Gleichung

$$[CrO_4\,(CN)_2\,NH_3]'' = [CrO_4\,CN]' + CN' + NH_3.$$

Damit steht im Einklang, daß die wässrige Lösung deutlich nach Blausäure und Ammoniak riecht und die für CN' charakteristischen Reaktionen gibt.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Chromsäure mit Cyankalium und Wasserstoffsuperoxyd, so kristallisiert je nach der Konzentration entweder das schon früher von Wiede* durch Umsetzen von Chromtetroxydtriamin mit Cyankalium erhaltene Tricyanid oder ein Salz der Zusammensetzung $K_5\,[(CrO_4)_2\,(CN)_5] + 5\,H_2O$ in großen, dunklen, rotbraunen Prismen aus. Wie das Dicyanidmonamin ist auch das Pentacyanid in Wasser sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung

*) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. (1899), **32**, 378.

ist rotbraun gefärbt und reagiert gegen Lakmus alkalisch. Das trockene Salz zieht an der Luft rasch Wasser an und zerfließt. Im Phosphorpentoxydexsiccator ist es unbegrenzt haltbar. Es gibt dabei auch die 5 Moleküle Kristallwasser nicht ab, was dafür sprechen würde, daß das Wasser gar nicht als Kristallwasser fungiert, sondern im Komplex selbst enthalten ist. Gegen diese Auffassung aber spricht, daß sich die Strukturformel des Salzes ohne Berücksichtigung des Kristallwassers einfacher gestaltet, wie im folgenden gezeigt werden wird.

Daß das Chrom im Anionenkomplex vorhanden ist, wurde wiederum durch Überführungbestimmung nachgewiesen.

Die Konstitution dieses Salzes kann somit am einfachsten dadurch erklärt werden, daß man annimmt, eine der im Tricyanid durch CN' besetzten Koordinationsstellen ist hier durch einen neuen Tricyanidkomplex ersetzt. Die Konstitutionsformel dieses Komplexsalzes würde daher lauten:

$$K_5 \left[\begin{array}{ll} CN- & =O \\ CN- & Cr=O \\ [Cr\,O_4\,(CN)_3]\cdot & =O_2 \end{array} \right]$$

Wir hätten somit hier ein mehrkerniges Komplexsalz, wie es Werner* und Pfeiffer** schon mehrfach beobachtet haben. Ein Komplexsalz der eben beschriebenen Art aber, bei dem ein Komplex eine Koordinationsstelle in einem ihm sonst völlig gleichartigen Komplexsalze ausfüllt, ist meines Wissens bisher noch nicht beobachtet worden.

Versucht man auch hier wieder eine Konstitutionsformel aufzustellen, in der auch das Wasser im Komplex enthalten ist, so kann man in Analogie mit dem

---

* Ber. d. deutsch. Chem. Ges. (1907) **40**, 1.

** Ann. d. Chemie (1906) **346**, 28.

früher beschriebenen Dicyanidmonamin die folgende Formel aufstellen:

$$K_5 \left[\begin{array}{l} CN \text{———————} \\ CN \text{———————} \\ [(CN)_3\,Cr\,(OH)_4\,O_2] \end{array}\right. \cdot Cr \begin{array}{l} = (OH)_2 \\ = (OH)_2 \\ = O\,(OH)_2 \end{array}$$

Auch in diesem Salze wurde die Dissoziation in wässriger Lösung sowohl durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wie die der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Wieder ergab die Kombination beider Messungen, dass die Dissoziation des Salzes weiter geht als der Gleichung

$$K_5\ [(Cr\,O_4)_2\,(C\,N)_5] = 5\,K^{\cdot} + [(Cr\,O_4)_2\,(C\,N)_5]'''''$$

entspricht, denn die Zahl der Jonen, in die das Komplexsalz bei unendlicher Verdünnung dissoziiert ist, wurde nicht, wie nach obiger Gleichung zu erwarten wäre, gleich 6 sondern im Mittel gleich 10 gefunden. Also auch bei diesem Salze ist das Komplexion in Einzelionen weiter dissoziiert, wie der Geruch der wässrigen Lösung nach Blausäure und das Eintreten aller charakteristischen CN'-Reaktionen erwarten ließ.

Experimenteller Teil.

Zersetzung der Chromsäure durch konzentrierte Schwefelsäure.

Zunächst wurde untersucht, ob wirklich, wie Manchot* behauptet hat, bei der Zersetzung der Chromsäure durch konzentrierte Schwefelsäure Ozon entsteht.

Um dies zu entscheiden, wurden die Reaktionen des Ozons genauer studiert. In einer Ozonröhre wurde durch dunkle elektrische Entladungen Ozon erzeugt. Die Apparatur war folgende:

Auf der einen Seite war die Ozonröhre durch ein Natronkalkrohr verschlossen, um den Säuregehalt der Luft unschädlich zu machen. An das andere Ende der Röhre wurden hintereinander angeschlossen: zwei Waschflaschen, die einmal mit konzentrierter Kalilauge, ein andermal mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt wurden; ein Röhrchen, das mit Glaswolle und eines, das mit Asbest gefüllt war, dann eine leere Waschflasche und an diese die Saugpumpe. Auf dem Boden der leeren Waschflasche befand sich ein Stück Jodkaliumstärkepapier, das stets wasserfeucht und ein Stück Tetramethylbasenpapier**, das immer alkoholfeucht war.

Tetramethylbasenpapier, ein Papier, das mit einer alkoholischen Lösung von Tetramethyl-pp'-diamidodiphenylmethan getränkt ist, wird von Ozon violett, von Chlor und Brom blau und von Stickoxyden strohgelb gefärbt.

* Ber. d. deutsch. Chem. Ges. (1906), **39**, 1352.
** Ber. d. deutsch. Chem. Ges. (1902), **35**, 1324.

Bei der Apparatur wurde sorgfältig darauf geachtet, daß der Ozonstrom nicht mit Kautschuk in direkte Berührung kam. Es wurde, wo eine Verbindung zweier Glasröhren nötig war, stets Glas an Glas geschlossen und der luftdichte Verschluß durch kurze Kautschukstücke gesichert. Mittelst der Saugpumpe wurde ein Luftstrom durch den Apparat gesaugt, während der Ozonisator in Tätigkeit gesetzt wurde.

Dabei wurde stets darauf geachtet, daß der Luftstrom möglichst gleichmässig war. Es passierten die Waschflaschen pro Min. 150—200 Luftblasen. Ferner blieb die Spannung des elektrischen Stromes, der den Ozonisator betätigte, konstant. Die Zeit bis zum Eintritt der Ozonreaktion wurde beobachtet. Wenn die Waschflaschen mit Kalilauge beschickt waren, dauerte die Zeit bis zum Eintritt der Ozonreaktion ca. 3 Minuten. Die Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers wurde stets früher beobachtet als die Violettfärbung des Tetramethylbasenpapiers. Noch bevor die Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers aber bemerkt wurde, ließ sich jedesmal das Ozon in der Waschflasche schon durch den Geruch nachweisen.

Die Waschflaschen mit Kalilauge wurden jetzt durch solche mit der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure ersetzt. Die Zeit bis zum Eintritt der Ozonreaktion betrug ebenfalls ca. 3 Minuten. Wieder wurde die Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers vor der Violettfärbung des Tetramethylbasenpapiers beobachtet und deutlicher Ozongeruch vor den andern Reaktionen festgestellt.

Da die Reaktionen zu gleicher Zeit auftraten, unabhängig davon, ob Ozon durch Kalilauge oder Schwefelsäure geleitet wurde, so ist das ein Beweis, daß Ozon durch Schwefelsäure und Kalilauge kaum merklich und etwa in der gleichen Weise absorbiert wurde.

Es wurden jetzt folgende Vorversuche gemacht: 50 g Kaliumbichromat wurden mit 50 g konzentrierter Schwefelsäure allmählich erhitzt und auf Ozongeruch geprüft. Ozon konnte durch den Geruch nicht festgestellt werden.

Als aber hierauf ein doppelt durchbohrter Stopfen auf den Entwicklungskolben gesetzt wurde und die Gase durch einen Kohlensäurestrom auf ein Jodkaliumstärkepapier und Tetramethylbasenpapier geleitet wurden, färbte sich das Jodkaliumstärkepapier deutlich blau, während das Tetramethylbasenpapier neben einer grünen, gelblichen und hellblauen auch eine violette Färbung zeigte. Dabei konnte man deutlich sehen, daß ein feiner Flüssigkeitsnebel durch den Kohlensäurestrom mitgerissen wurde.

Nun wurden folgende exakte Versuche mit Kaliumbichromat ausgeführt, wobei die Apparatur die gleiche ist, wie bei den oben beschriebenen Ozonversuchen. An Stelle der Ozonröhre wurde ein Erlenmeyer'sches Kölbchen mit dem Reaktionsgemisch eingeschaltet; in diesem befanden sich 50 g konzentrierte Schwefelsäure und 50 g Kaliumbichromat. Wurden die Waschflaschen mit Kalilauge beschickt, so trat weder Färbung der Reaktionspapiere noch Geruch nach Ozon ein.

Der Versuch wurde nochmals wiederholt. Die Versuchsdauer, d. h. die Zeit bis die Reaktion zwischen der konzentrierten Schwefelsäure und dem Kaliumbichromat beendet war, betrug ca. 10—15 Minuten.

Wurden aber die Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, so trat schon nach 6 Minuten starke Färbung beider Papiere ein, ohne daß eine Spur von Ozongeruch bemerkt werden konnte. Hingegen trat deutlicher Chlorgeruch auf.

Daß das Kaliumbichromat chlorhaltig war, wurde mit Silbernitrat nachgewiesen. Der Unterschied im Verhalten von Kalilauge und Schwefelsäure erklärt

sich also dadurch, daß Chlor von der Kalilauge absorbiert wurde, während es durch die Schwefelsäure glatt durchging.

Dieselben Versuche wurden jetzt mit reiner Chromsäure gemacht. Die Apparatur war wieder die gleiche wie oben. Bei allen Versuchen wurden 30 g Chromsäure angewandt, die mit konzentrierter Schwefelsäure überschichtet wurden.

Waren wieder zwei Waschflaschen mit Kalilauge eingeschaltet, so konnte diesmal nach längerer Zeit geringe Färbung der Reaktionspapiere beobachtet werden, während kein Ozongeruch auftrat. Da die Sauerstoffentwicklung der reinen Chromsäure mit Schwefelsäure viel stürmischer ist, als wie mit Kaliumbichromat, so wurden feine Nebeltröpfchen der Reaktionsflüssigkeit durch die Waschflaschen hindurch mitgerissen. Das konnte durch direkte Beobachtung gegen einen dunklen Hintergrund deutlich wahrgenommen werden.

Nachdem so versucht worden war, Ozon durch den Geruch oder die Reaktion auf Jodkaliumstärke- und Tetramethylbasenpapier nachzuweisen, wurde jetzt anstatt der Reaktionspapiere in die Waschflasche ein blankes Silberstück, das mit Eisenoxyd* eingerieben worden war, gelegt. Es wurde keine Schwärzung des Silbers beobachtet; Ozon konnte also so ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Durch diese Versuche ist bewiesen, daß bei Zersetzung von Chromsäure und Chromaten durch konzentrierte Schwefelsäure kein Ozon entsteht.

---

*) Verhandlung der medizinisch-physikalischen Gesellschaft zu Würzburg, neue Folge **39**, 233.

Darstellung und Analysen von wasserhaltigem Kaliumchromat. $K_2 Cr O_4 \cdot 4 H_2 O$.

Wie bei der Darstellung von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid weiter unten beschrieben ist, scheiden sich zuerst aus der Kristallisationsflüssigkeit gelbe, durchsichtige Kristalle ab, denen die empirische Formel $K_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ zukommt.

Bei der Abscheidung ist dieses Salz stark durch Kaliumcyanid und Kaliumchromat verunreinigt, sodaß ein mehrfaches Umkristallisieren nötig ist. Erst nach 4—5 fachem Umkristallisieren wird das Salz vollständig rein, besonders cyanfrei, erhalten. In unreinem Zustand ist das Salz sehr stark, in reinem nur noch schwach hygroskopisch. Das Umkristallisieren geschieht in der Weise, daß das unreine Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und aus dieser Lösung mit Alkohol das reine Salz in Form eines roten Öles ausgeschüttelt wird: das hierbei ausgeschiedene Kaliumchromat muß abfiltriert werden. Das Öl läßt man im Chlorcalciumexsiccator mit Alkohol überschichtet stehen. Die Kristallisation erfolgt nach ca. 1 Tag.

Das Salz kristallisiert in hellgelben, durchsichtigen Prismen, die etwas pleochroitisch sind und im polarisierten Licht parallel der langen Kristallkante Auslöschung zeigen.

Beim Liegen an der Luft und noch mehr im Exsiccator zersetzt sich das Salz unter Wasserabgabe.

In Wasser und Ammoniak ist das Salz leicht löslich. Die wässrige Lösung reagiert neutral; die Farbe der Lösung ist dunkler als die des Kaliumchromates und heller als eine Kaliumbichromatlösung.

Analysen von $K_2 Cr O_4 \cdot 4 H_2 O$.

Das Chrom wurde titrimetrisch mit Jodkalium und Natriumthiosulfat und gewichtsanalytisch als $Cr_2 O_3$ bestimmt. Dabei wurden annähernd die gleichen Werte gefunden, was beweist, daß das analysierte Salz ein Chromat ohne Peroxyd- und Chromigehalt ist. Der geringe Mehrgehalt an Chrom bei der Gewichtsanalyse rührt wahrscheinlich von einer kleinen Verunreinigung des Salzes durch Chromcyanid her.

Der Sauerstoffgehalt über $Cr_2 O_3$ ergibt sich aus der titrimetrischen Chrombestimmung.

Das Kalium wurde als Kaliumsulfat bestimmt.

Das Kristallwasser wurde aus der Differenz berechnet.

Titrimetrische Chrom- und Sauerstoffbestimmung.

g Subst	ccm $Na_2 S_2 O_3$ 0.11534 n	% Cr	Mittel	% O	Mittel	Cr : O
0.2867	29.23	20.43	20.33	9.41	9.37	1 : 1.50
0.3195	32.27	20.24		9.32		

Gewichtsanalytische Chrombestimmung.

g Subst	g $Cr_2 O_3$	%	Mittel
0.2440	0.0769	21.58	21.63
0.1915	0.0606	21.67	

Kaliumbestimmung.

g Subst	g K_2SO_4	%	Mittel	Cr : K
0.2440	0.1619	29.80	29.72	1 : 1.95
0.1915	0.1264	29.64		

Zusammenstellung der Analysen.

	Gefundene Werte	Berechnete Werte
Cr	20.33	19.56
O	9.37	9.00
K	29.72	29.38
H_2O	25.14	27.04

Neue Darstellungsmethode von Chromtetroxydtriamin.

$CrO_4 \cdot 3NH_3$.

Die frühere Darstellungsweise von Chromtetroxydtriamin, die darin bestand, daß man von Chromsäure, Ammoniak und dem teuren 30%igen Wasserstoffsuperoxyd ausgehend das rote Ammoniumperchromat bei möglichst tiefer Temperatur darstellte und dieses nach längerem Stehen bei ca. 50° oder 60° in das Triamin umlagerte, ist nicht nur sehr kostspielig, sondern auch sehr umständlich, wobei noch zu beachten ist, daß die Ausbeute keine gerade sehr günstige ist.

Nach mehreren Versuchen war es geglückt, ein besseres Rezept aufzustellen.

Es wurden einmal 30 g Ammoniumchromat in 200 ccm Wasser gelöst und diese Lösung bis annähernd 0° abgekühlt. Ferner wurden 125 ccm konzentriertes Ammoniak mit 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd 30 % versetzt: diese Lösung wird in einer Eiskochsalzmischung gekühlt. Nun wird die kalte Ammoniumchromatlösung unter Umschwenken langsam hinzugegeben, wobei man darauf achtet, daß die Lösung zu einer Paste erstarrt. Die Mischung wird in einem verschlossenem Kolben im Eisschrank aufbewahrt. Nach etwa 12 Stunden sind 6 g Triamin auskristallisiert. Läßt man die Lösung bei Zimmertemperatur auskristallisieren, so erhält man eine geringere Ausbeute (ca. 0,16 g), aber schönere Kristalle.

Nach weiteren Versuchen ist es endlich auch gelungen, das teuere 30 %ige Wasserstoffsuperoxyd durch das billige 3 %ige zu ersetzen.

Da das technische Wasserstoffsuperoxyd oft durch Aluminiumverbindungen, besonders Aluminiumphosphat, verunreinigt ist, so muß das Wasserstoffsuperoxyd stets vorher darauf geprüft werden, ob durch Zusatz von Ammoniak Aluminiumhydroxyd ausfällt. Bei zu großer Verunreinigung ist das erhaltene Triamin von dem voluminösen Niederschlage sehr schwer zu trennen und sehr oft scheidet sich das Triamin überhaupt nicht ab, da Wasserstoffsuperoxyd durch den Niederschlag katalytisch zersetzt wird.

Als bestes Rezept hat sich folgendes bewährt:

250 ccm Wasserstoffsuperoxyd 3 % werden mit 125 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt und darin bei Zimmertemperatur allmählich 30 g Ammoniumchromat gelöst. Das Ammoniumchromat braucht vorher nicht fein gepulvert zu werden. Die Ausbeute an Triamin beträgt ca. 1,5 g.

Arbeitet man in der Kälte, wie beim ersten Rezept angegeben, und filtriert den Niederschlag schon nach ca. 2 Stunden, unmittelbar nach dem Auftauen des gefrorenen Gemisches, ab, so erhält man das rote Ammoniumperchromat in guter Ausbeute.

Darstellung von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid.

Da es Wiede* gelungen war, den Ammoniakrest im Chromtetroxydtriamin durch Cyankalium zu ersetzen, wobei sich Chromtetroxydtricyankalium bildete, so wurde untersucht, ob sich dieses Salz auch bei direkter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure und Cyankalium bildet.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde von folgendem Rezept ausgegangen:

20 ccm Cyankalilösung (25 %) läßt man mit 5 ccm Chromsäurelösung (50 %) gut ausfrieren und versetzt dann allmählich mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd (30 %). Das gut ausgefrorene Gemisch läßt man ca. 12—24 Stunden unter dauernder Eispackung stehen, damit die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd bei der tiefen Temperatur möglichst lange anhält Nach dem Auftauen dieses Gemisches erhält man eine tief dunkelrote Flüssigkeit, aus der sich durch Ausschütteln mit Alkohol ein dunkelrotes Öl abscheiden läßt. Dieses Öl wird durch Schütteln mit Alkohol solange gewaschen, bis der Alkohol klar bleibt. Dann läßt man das Öl zur Kristallisation mit Alkohol überschichtet im Chlorcalciumexsiccator stehen.

Nach ca. 1—2 Tagen scheiden sich schöne, gelbe durchsichtige Kristalle ab: sie werden abfiltriert,

*Ber. d. deutsch. Chem. Ges. (1899), **32**, 378.

und das Öl wird zur weiteren Kristallisation mit Alkohol überschichtet stehen gelassen.

Die gelben Kristalle sind das oben beschriebene wasserhaltige Kaliumchromat $K_2 Cr O_4 \cdot 4 H_2 O$.

Bald darauf scheidet sich ein Gemisch von dem wasserhaltigem Kaliumchromat und dunkelroten Prismen ab; nach einer weiteren Kristallisation scheiden sich diese Prismen allein gut kristallisiert aus.

Aus der Mutterlauge kristallisiert dann wieder ein Gemisch von wasserhaltigem Kaliumchromat und den roten Prismen und zuletzt nur noch wasserhaltiges Kaliumchromat aus.

Beim Übergießen mit Säuren zeigen die Prismen eine typische Reaktion der Chromtetroxydderivate: die Lösung färbt sich violett.

Die Kristalle sind sehr hygroskopisch und leicht zersetzlich. Sie müssen deswegen möglichst schnell abfiltriert und mit Alkohol und Äther so gut als möglich getrocknet werden. Nach dem Trocknen werden sie in einem zugeschmolzenen Gläschen aufbewahrt und sind so wochenlang haltbar.

Es sind teils abgebrochene, teils unter einem Winkel von 45° abgeschrägte Prismen, die etwas pleochroitisch sind. Im polarisierten Licht zeigen sie parallel der langen Kristallkante Auslöschung.

Die Kristallisation geschieht am besten bei Zimmertemperatur. Es wurden Versuche bei 0° und ca. 30°—40° ausgeführt, die jedoch eine schlechtere Ausbeute lieferten.

Verunreinigte Kristalle lassen sich umkristallisieren, indem man sie in möglichst wenig Wasser löst, aus dieser wässrigen Lösung mit Alkohol wieder ein Öl auschüttelt und dieses, wie oben erwähnt, weiter verarbeitet. Es scheidet sich auch hier zuerst wasserhaltiges Kaliumchromat ab, das also ein Zersetzungsprodukt des Chromtetroxyds ist.

Dieses Chromtetroxyd ist stark cyankalium- und wasserhaltig, weshalb sich das Salz beim Liegen an der Luft äußerst schnell zersetzt unter Sauerstoff-, Blausäure- und Wasserabgabe. Vollständig getrocknet kann das Salz nur in einem kleinen Phosphorpentoxydexsiccator werden; denn bei einem größeren Exsikkator übt die darin enthaltene Luft, dadurch daß sie Blausäure aus dem Salze aufnimmt, schon eine starke Zersetzung aus.

Das oben erwähnte Rezept zur Darstellung dieses cyankaliumhaltigen Chromtetroxydderivates hat sich als das Beste erwiesen. Ein stärkerer Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd hat eine Abscheidung von rotem Kaliumperchromat zur Folge; mehr Cyankali ist unzulässig, weil das später sich abscheidende Öl zu stark durch Cyankalikristalle verunreinigt wird. Bei einem Zusatz von weniger Cyankali lässt sich kein Öl mehr ausschütteln.

Analysen von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid.

Da das Salz sich schwer in größeren Mengen trocknen läßt, wobei eine ständige Zersetzung stattfindet, so wurde es in etwas feuchtem Zustand analysiert, und zunächst wurden die Verhältnisse der einzelnen Elemente zueinander bestimmt.

Das Chrom wurde titrimetrisch und gewichtsanalytisch bestimmt, was die gleichen Resultate ergab. Die Titration wurde in der Weise ausgeführt, daß das Chromtetroxyd in Wasser gelöst und gekocht wurde, wobei sich neutrales Kaliumchromat bildete. Durch längeres Kochen wurde dafür gesorgt, daß auch der absorbierte Sauerstoff entwich. Hierauf wurde der Chromatgehalt der Lösung mit Jodkalium und Natriumthiosulfat titrimetrisch bestimmt.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung wurde das Salz mit schwefliger Säure reduziert, das Chrom mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und nach dem Glühen als Chromoxyd gewogen.

Der Sauerstoff wurde titrimetrisch und gasanalytisch bestimmt, was ebenfalls gleiche Resultate lieferte. Um ihn titrimetrisch zu bestimmen, wurde die Salzlösung unter beständigem Schütteln in ein Gemisch von Schwefelsäure und Jodkaliumlösung eingegossen und dann noch ca. 3—4 Stunden fest verkorkt in einem Erlenmeyer'schen Kolben stehen gelassen. Das letztere war notwendig, weil die quantitative Jodausscheidung sehr langsam vor sich ging.

Die gasanalytische Sauerstoffbestimmung geschah in dem von Riesenfeld* und Kutsch konstruierten Zersetzungsapparat. Als Sperrflüssigkeit wurde Kalilauge (50 %) verwandt, als Zersetzungsflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure. Das Chromtetroxyd wurde derart zersetzt, daß Blausäure und Sauerstoff entwichen und eine Lösung von Chromisulfat und Kaliumsulfat zurückblieb. Nach Beendigung der Zersetzung, die ca. 10 Minuten dauerte, wurde noch 2—3 Stunden geschüttelt, damit alle Blausäure von der Kalilauge absorbiert wurde. Nach der Zersetzung wurde noch das im Schüttelgefäß gebildete Wasserstoffsuperoxyd jodometrisch ermittelt.

Das Kalium wurde als Kaliumsulfat bestimmt.

Das Cyan wurde titrimetrisch, gewichtsanalytisch und durch Verbrennung bestimmt. Sämtliche drei Methoden ergaben gleiche Resultate. Durch die Übereinstimmung der durch die Verbrennung und durch die Ausfällung mit Silbernitrat gewonnenen Resultate ist bewiesen, daß alles Cyan mit Silbernitrat ausfällbar ist

Die Titration des Cyans wurde folgendermaßen ausgeführt. Die abgewogene Substanz wurde in einem Becherglase in Wasser gelöst, mit genau 50 ccm Silber-

* Ber. d. deutsch. Chem. (1905). 38. 1885.

nitratlösung von bekanntem Titer und, nachdem alles Cyansilber ausgefällt war, mit 50 ccm Salpetersäure zur Lösung des gebildeten Silberchromates versetzt.

Die Lösung wurde in einen 500 ccm fassenden Meßkolben hineinfiltriert und bis zur Marke aufgefüllt. Je 100 ccm dieser Lösung wurden zur Bestimmung des nicht verbrauchten Silbernitrates mit Rhodanammoniumlösung titriert.

Gleichzeitig konnte auf diese Weise das Cyan gewichtsanalytisch bestimmt werden, indem das abfiltrierte Silbercyanid durch Glühen in metallisches Silber überführt und gewogen wurde.

Das Kristallwasser wurde auf folgende Weise bestimmt. Eine Probe des Salzes wurde in einem ganz kleinen Exsiccator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Exsiccator bestand aus einem Wägegläschen von 6,5 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser, in welchem sich ein Messingbehälter befand, auf dem die Substanz in einem kleinen Gläschen ruhte und bequem herausgenommen werden konnte. Auf dem Boden des Wägegläschens war Phosphorpentoxyd. In diesem kleinen Exsiccator war äußerst wenig Luft, sodaß eine Zersetzung des Salzes nicht eintreten konnte.

Von dem getrockneten Salz wurde eine Chrombestimmung ausgeführt, und aus dem Chromgehalt der Kristallwassergehalt berechnet. Außerdem wurde eine Sauerstoffbestimmung gemacht, um eine etwaige Zersetzung des Salzes festzustellen. Es war jedoch keine nachzuweisen.

Analysenresultate.

I.

Chrombestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.09400 n	%	Mittel
0.2178	20.12	15.08	15.16
0.2243	20.95	15.25	

Sauerstoffbestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.09400 n	%	Mittel	Cr : O
0.2304	34.35	11.21	11.15	1 : 2.41
0.1907	28.18	11.11		

Cyanbestimmung (titrimetrisch).

g Subst.	10 ccm Ag N O_3 entsprechen ccm NH_4CNS	ccm NH_4CNS 0.1160 n	%	Mittel	Cr : CN	K : CN
0.2293	8.66	5.75	19.12	19.31	1 : 2.55	1 : 1.07
0.2810	8.61	4.98	19.49			

Cyanbestimmung (gewichtsanalytisch).

g Subst.	g Ag	%	Mittel	Cr : CN	K : CN
0.2293	0.1843	19.37	19.10	1 : 2.53	1 : 1.06
0.2810	0.2196	18.83			

Kaliumbestimmung.

g Subst.	g K_2SO_4	%	Mittel	Cr : K
0.2006	0.1195	26.75	27.14	1 : 2.38
0.2314	0.1418	27.52		

II.

Chrombestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.09400 n	%	Mittel
0.2791	19.29	11.29	11.36
0.3023	21.18	11.44	

Sauerstoffbestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.09400 n	%	Mittel	Cr : O
0.2626	30.10	8.62	8.64	1 : 2.48
0.2657	30.62	8.66		

Kaliumbestimmung.

g Subst.	g K_2SO_4	%	Mittel	Cr : K
0.3408	0.1566	20.64	20.86	1 : 2.45
0.3832	0.1799	21.08		

Kohlenstoffbestimmung.

g Subst	g CO_2	%	Mittel	Cr : C	K : C
0.3693	0.0878	6.48	6.40	1 : 2.45	1 : 1.00
0.2733	0.0633	6.32			

III.

Sauerstoffbestimmung (titrimetrisch).

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.09400 n	%	Mittel
0.2411	34.04	10.62	10.73
0.2323	33.55	10.84	

Sauerstoffbestimmung (gasanalytisch).

g Subst.	ccm O_2	red. Barom.	Temp.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.09400 n	%	Mittel
0.4289	27.34	718.25	18.50	9.95	10.85	10.58
0.4062	25.38	715.95	18.82	7.48	10.31	

Hieraus ergibt sich die Formel $(CrO_4)_2$ 5 K C N.

Chromgehalt des getrockneten Salzes.

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.11534 n	%	Mittel
0.1782	14.27	16.04	16.01
0.1280	10.21	15.98	

Ein Chromgehalt von 16.07 % berechnet sich für $(Cr\,O_4)_2\ 5\,KCN\ 5\,H_2\,0$. Dieses ist also die Formel des bei Zimmertemperatur in Phosphorpentoxydexsiccator getrockneten Salzes.

Molekulargewichtsbestimmung von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid. $K_5\ [(Cr\,O_4)_2\ (C\,N)_5]\ 5\,H_2\,O$.

Da das Salz bei 0° in Wasser sehr leicht löslich und ziemlich beständig ist, so wurde das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung nach der Beckmann'schen Methode bestimmt.

Da das Salz auch hierzu immer nur in etwas feuchtem Zustand benutzt werden konnte, so wurde vor den Messungen der Chromgehalt ermittelt, die Substanz auf kristallwasserfreie umgerechnet und der Wassergehalt zur Menge des Lösungsmittels hinzuaddiert.

g Lösungsmittel	g Subst.	Gefrierpunkt beobachtet	Gefrierpunkt Mittel	Depression	Molekulargew.
10.000		4.104			
		4.118	4.111		
10.074	0.1154	3.849			
		3.855	3.852	0.259	81.82
10.227	0.3527	3.430			
		3.431	3.431	0.680	93.82
10.719	1.1172	2.365			
		2.381	2.373	1.738	110.94
10.000		4.087			
		4.095	4.091		
10.053	0.0913	3.900			
		3.890			
		3.845	3.878	0.213	78.88
10.155	0.2674	3.530			
		3.546	3.538	0.553	88.09
10.244	0.4214	3.240			
		3.242	3.241	0.850	89.53

Auf folgender Kurve (Fig. 1) sind als Abszisse die Molaritäten und als Ordinate die Molekulargewichte aufgetragen.

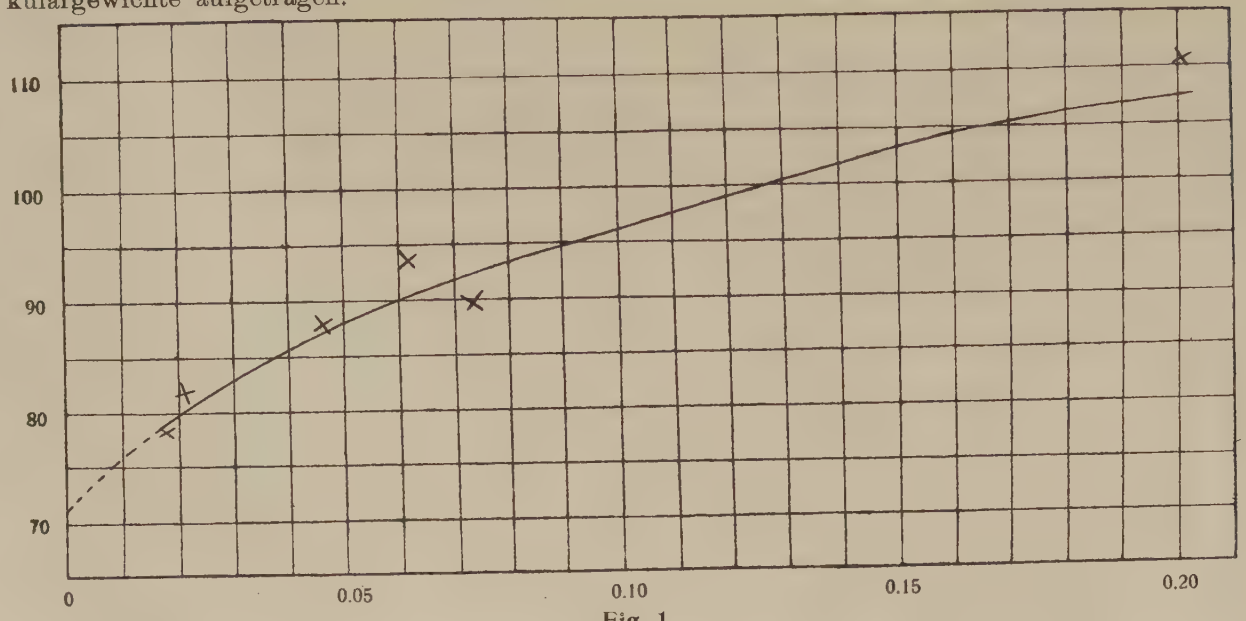

Fig. 1.

Durch graphische Extrapolation wurde das Molekulargewicht bei unendlicher Verdünnung zu 71 ermittelt.

Leitfähigkeitsmessung von Kaliumdichromtetroxyd-pentacyanid.

$K_5\ [(Cr\ O_4)_2\ (C\ N)_5]\ 5\ H_2\ O.$

Als Leitfähigkeitsgefäß wurde das Kohlrausch'sche benutzt, das sich in einem Thermostaten befand, dessen Temperatur konstant auf 18° gehalten wurde.

Zur Bestimmung der Widerstandskapazität C wurde eine gesättigte Gipslösung benutzt. Es wurde C = 3.9819 gefunden.

Der Chromgehalt der gelösten Substanz wurde auch hier vor jeder Messung titrimetrisch ermittelt und die angewandte Menge des feuchten Salzes auf kristallwasserfreies umgerechnet.

Zeichenerklärung der folgenden Tabellen.

φ = Verdünnung = ccm/g — Aequivalent.
C = Widerstandskapazität des Gefäßes.
R = Rheostatenwiderstand in Ohm.
a = Brückenstellung.
W = gemessener Widerstand.
$\varkappa_g$ = gemessene Leitfähigkeit der Lösung.
$\varkappa_e$ = Leitfähigkeit des Wassers.
Λ = Aequivalentleitfähigkeit.

Auf der folgenden Kurve sind als Ordinate die Aequivalentleittähigkeiten und als Abszisse $\sqrt[3]{\frac{1}{\varphi}} \cdot 10^9$ eingetragen.

(Siehe Fig. 2).

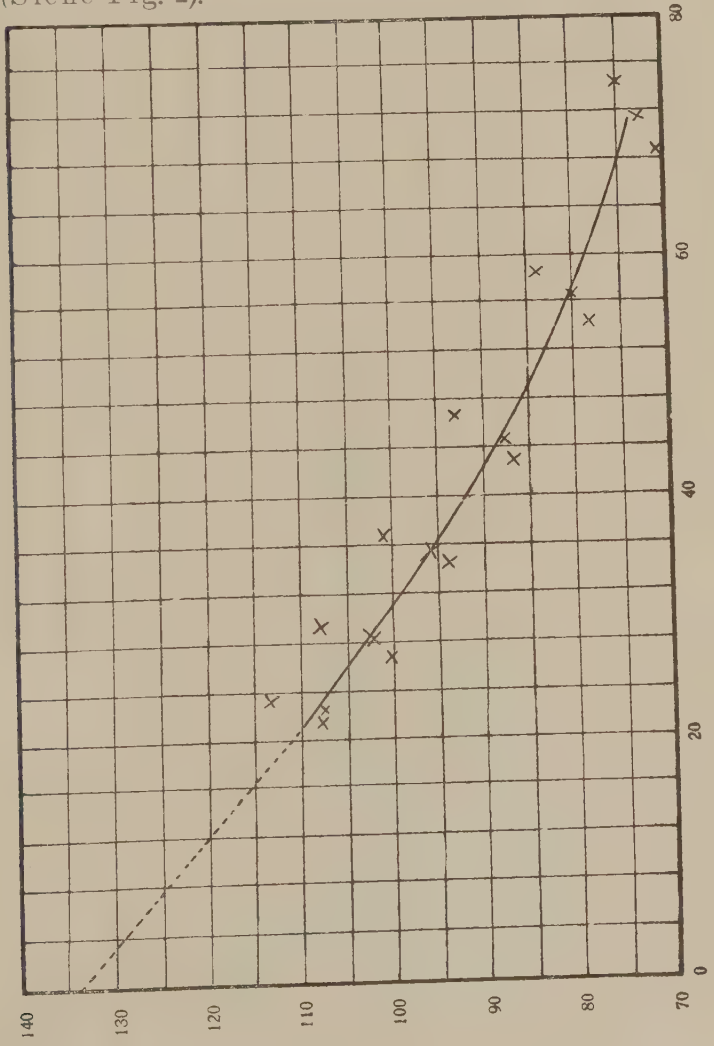

Fig. 2.

φ	C	R	a	W	Mittel W	χ_g	$\chi_e \cdot 10^{-6}$	Λ
2414	3.9819	100	438.5	128.05				
		150	540.0	127.78				
		200	609.5	128.14	127.91	$3.1131 \cdot 10^{-2}$	5.8	75.13
4828	3.9819	150	398.5	226.47				
		200	467.5	227.81				
		250	524.0	227.31				
		300	568.6	227.61				
		350	606.5	227.08	227.25	$1.7522 \cdot 10^{-2}$	5.8	84.56
9655	3.9819	300	420.0	414.29				
		350	459.0	412.54				
		400	492.0	413.00				
		450	522.0	412.07				
		500	548.0	412.41				
		550	572.0	411.53	412.64	$9.6498 \cdot 10^{-3}$	5.8	93.11
19310	3.9819	500	398.0	756.30				
		600	442.5	755.93				
		700	480.5	756.83				
		800	514.0	756.43				
		900	543.2	756.85				
		1000	568.5	759.01	756.89	$5.2609 \cdot 10^{-3}$	5.8	101.48
38621	3.9819	1000	413.5	1418.4				
		1300	478.5	1416.8				
		1500	516.0	1407.0				
		1700	545,5	1416.4				
		2000	585.0	1418.8	1415.50	$2.8131 \cdot 10^{-3}$	5.8	108.42
77242	3.9819	2000	426,0	2694.8				
		2500	482.0	2686.8				
		3000	528.0	2681.8				
		3500	566.0	2683.7				
		4000	599.0	2677.7	2685.98	$1.4825 \cdot 10^{-3}$	5.8	114.06

φ	C	R	a	W	Mittel W	χ_g	$\chi_e \cdot 10^{-6}$	A
3069	3.9819	100	365.8	173.38				
		150	464.0	173,27				
		200	535.5	173.48				
		250	590.0	173.73	173.47	$2.2955 \cdot 10^{-2}$	5.8	70.43
6138	3.9819	200	392.5	310.99				
		250	447.0	309.29				
		300	492·6	309.01				
		350	531.3	309.76				
		400	564.0	309.22	309.45	$1.2868 \cdot 10^{-2}$	5.8	78.95
12277	3.9819	400	415.2	563·39				
		500	471.6	560.22				
		550	495.0	561.10				
		600	516.5	561.67				
		650	536.5	561.55	561.58	$7.0901 \cdot 10^{-3}$	5.8	86.97
24554	3.9819	1000	492.0	1032.5				
		1200	537.5	1032.6				
		1400	574.5	1036.9				
		1500	592.0	1033.8	1033.95	$3.8512 \cdot 10^{-3}$	5.8	94.42
49107	3·9819	1600	451.5	1943.7				
		1800	482.0	1934·4				
		2000	508.0	1937.0				
		2300	543.1	1935.8	1937.72	$2.0551 \cdot 10^{-3}$	5.8	100.63
98214	3.9819	3000	455.0	3593.4				
		4000	528.0	3575.8	3584.60	$1.1109 \cdot 10^{-3}$	5.8	108.54

φ	C	R	a	W	Mittel W	$\varkappa_g$	$\varkappa_e \cdot 10^{-6}$	Λ
2729	3.9819	100	399.0	150.63				
		150	498.6	150.84				
		200	570.5	150.57				
		250	624.0	150.65	150.67	$2.6429 \cdot 10^{-2}$	5.8	72.10
5458	3.9819	200	424.5	271.14				
		250	480.1	270.73				
		300	525.7	270.66				
		350	564.0	270.57				
		400	596.5	270.57	270.73	$1.4708 \cdot 10^{-2}$	5.8	80.24
10915	3.9819	400	449.0	490.87				
		500	505.0	490.11				
		550	529.0	489.69				
		650	569.5	490.19	490.21	$8.1228 \cdot 10^{-3}$	5.8	88.60
21830	3.9819	700	437.5	900.62				
		800	470.2	901.40				
		900	499.8	900.70				
		1000	526.5	899.34				
		1100	548.5	895.10	899.43	$4.4272 \cdot 10^{-3}$	5.8	96.52
43661	3.9819	1200	416.5	1681.1				
		1400	454.5	1680.3				
		1600	488.0	1678.7				
		2000	542.0	1690.0	1682.50	$2.3667 \cdot 10^{-3}$	5.8	103.32
87322	3.9819	2000	385,0	3194.0				
		3000	482.0	3224.0				
		4000	556.0	3194.3				
		5000	610.0	3196.7	3202,40	$1.2434 \cdot 10^{-3}$	5 .8	108.59

Aus den 3 Leitfähigkeitsmessungen wurde eine resultierende Kurve konstruiert, die für $\Lambda \infty$ den Wert 134 ergab.

Das Verhältnis der Aequivalentleitfähigkeit bei einer bestimmten Konzentration zur Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung gibt den Dissoziationsgrad.

In der folgenden Tabelle sind in der 1. Spalte die Normalitäten, in der 2. die dazu gehörigen Aequivalentleitfähigkeiten, in der 3. die Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und in der letzten Spalte ist der Dissoziationsgrad angegeben.

Normalität	Λ	$\Lambda \infty$	Dissoziationsg.
0.3670	72.56	134	0.54
0.1835	81.25		0.61
0.0920	89.56		0.67
0.0460	97.47		0.73
0.0230	104.13		0.78
0.0115	110.39		0.82

Aus den Werten des Dissoziationsgrades ist ersichtlich, daß das Salz in wässriger Lösung weitgehend dissoziiert ist.

Trägt man wie auf umstehender Kurve (Fig. 3) als Abszissen die Normalitäten, als Ordinaten die Dissoziationsgrade von 0.10—1.00 ab, so erhält man durch graphische Extrapolation auch die Dissoziationsgrade für die bei der Molekulargewichtsbestimmung verwandten Normalitäten.

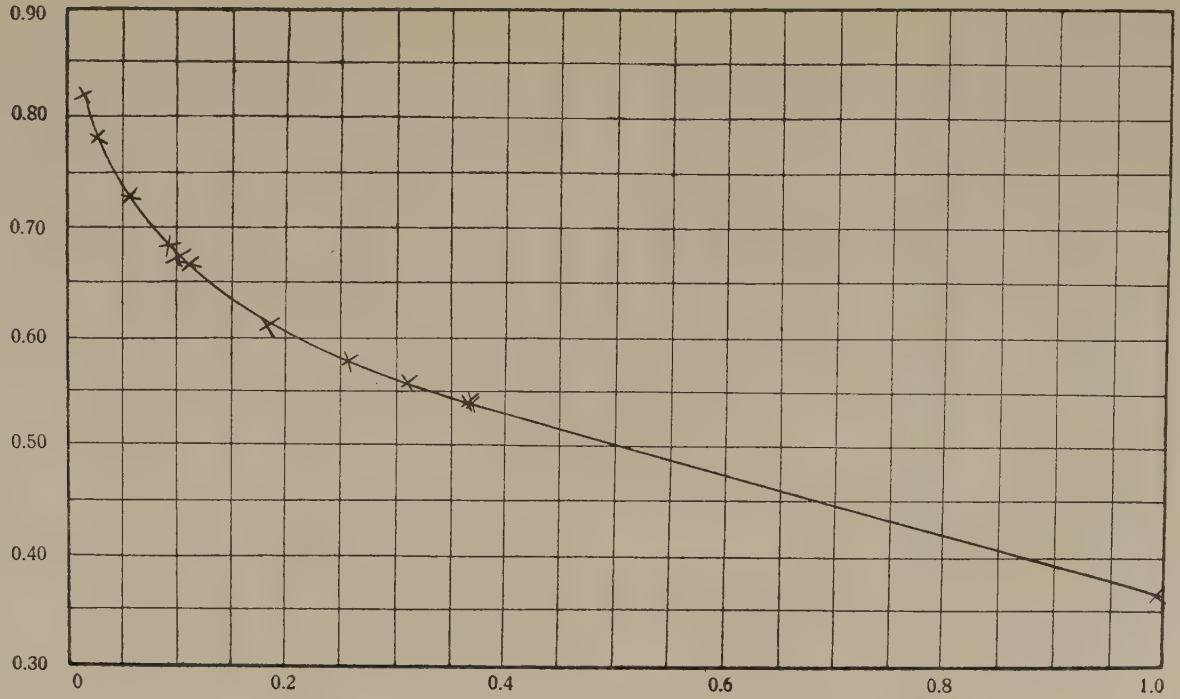

Fig. 3.

g Subst.	Normalität	Dissoziationsgr.
0.1154	0.105	0.67
0.3527	0.310	0.56
1.1172	1.000	0.36
0.0913	0.085	0.68
0.2674	0.235	0.59
0.4214	0.370	0.54

Bezeichnet man mit t die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, mit t_0 die Gefrierpunktserniedrigung, wie sie sich aus dem Molekulargewicht berechnen würde unter der Annahme, daß die Substanz garnicht dissoziiert sei, mit n die Anzahl der Jonen, in die ein Molekül bei vollkommener Dissoziation zerfallen ist, und mit α den Dissoziationsgrad, so besteht zwischen α einerseits und n andrerseits folgende Beziehung:*

$$\alpha = \frac{t - t_0}{(n-1)\,t_0}$$

$$n = \frac{\frac{t}{t_0} - 1}{\alpha} + 1$$

Hiermit kann n leicht bestimmt werden.

In folgender Tabelle befindet sich in der 1. Kolumne die g Substanz, in der 2. Spalte t, in der 3. t_0. Hierauf folgt in der nächsten der Dissoziationsgrad und in der letzten die Anzahl Jonen, in die das Molekül zerfallen ist.

*W. Nernst: Theoretische Chemie, 4. Auflage S. 351.

g Subst.	t	t_0	α	n	Mittel
0.1154	0.259	0.0354	0.67	10.4	
0.3527	0.680	0.1143	0.56	9.8	10.5
1.1172	1.738	0.3450	0.36	11.2	
0.0913	0.213	0.0304	0.68	9.8	
0.2674	0.553	0.0872	0.59	10.0	10.2
0.4214	0.850	0.1364	0.54	10.7	

Wäre das Salz nur im Sinne der Gleichung

$$K_5\ [(Cr\,O_4)_2\,(CN)_5] = 5\ K^{\cdot} + [(Cr\,O_4)_2\,(CN)_5]''''$$

dissoziiert, so hätte die Zahl der Jonen gleich 5 und das Molekulargewicht bei unendlicher Verdünnung gleich 111.61 sein müssen.

Da aber einerseits das Molekulargewicht kleiner ermittelt wurde, und andrerseits der n Wert 10 beträgt, so folgt, daß der Komplex im Sinne der Gleichung

$$[(Cr\,O_4)_2\,(CN_5]'''' = [(Cr\,O_4)\,(CN)]' + 4\ CN'$$

noch weiter dissoziiert ist.

Darstellung von Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin

$K_2\,[Cr\,O_4\,(CN)_2\,NH_3]\ 5\ H_2\,O.$

Versetzt man eine wässrige Lösung von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid mit Ammoniak, bis die Lösung schwach darnach riecht, so läßt sich mit Alkohol kein Öl mehr ausschütteln, sondern es scheiden

sich lange, feine, gelbbraune Nadeln eines neuen Chromtetroxydderivates, $K_2[CrO_4(CN)_2NH_3] \cdot 5H_2O$, ab.

Das Salz ist schwach hygroskopisch und bei gewöhnlicher Temperatur nicht explosiv; beim raschen Erhitzen zerfällt es unter schwacher Feuererscheinung und Explosion zu Chromoxyd und Kaliumchromat.

Die optischen Eigenschaften der Kristalle sind analog denen von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid; im polarisierten Licht zeigen die Kristalle parallel der langen Kristallkante Auslöschung und sind schwach pleochroitisch.

In Wasser und Ammoniak ist das Salz sehr leicht löslich, weshalb man bei der Darstellung des Salzes einen Überschuß an Ammoniak vermeiden muß.

Das Salz zeigt die Reaktionen der Chromtetroxyde; es ist äußerst leicht zersetzlich infolge Entweichens von Ammoniak und Blausäure.

Analysen von Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin.

Das Chrom wurde titrimetrisch und gewichtsanalytisch bestimmt, was die gleichen Resultate lieferte. Die Bestimmungen geschahen in der gleichen Weise, wie oben bei Kaliumdichromtetroxydpentacyanid angegeben ist.

Der Sauerstoff wurde auch in der gleichen Weise, wie oben erwähnt ist, titrimetrisch bestimmt.

Kalium wurde als Kaliumsulfat bestimmt.

Das Cyan wurde gewichtsanalytisch bestimmt, indem es als Silbercyanid gefällt und als Silber gewogen wurde. Da das Salz ausserordentlich leicht Cyan abgibt, wurde der Cyangehalt immer zu niedrig gefunden. Wie leicht Cyan entweicht, zeigt folgende Analyse: Eine Probe des Salzes wurde analysiert und es ergab sich 13.40 % Cyan; nach ca. 24 Stunden wurde wieder eine Cyanbestimmung derselben Probe ausgeführt, die

nur noch 12.34 % Cyan lieferte. Es hat also eine Abnahme von 1.06 % stattgefunden; d. h. das Verhältnis von Cyan zu Chrom ist in kurzer Zeit von 1.79 auf 1.65 gefallen.

Der Ammoniakgehalt ließ sich nicht auf die gewöhnliche Art ermitteln. Die Destillationsmethode lieferte immer zu viel Ammoniak. Es rührte dies von Umsetzungen des Cyans zu Ammoniak her. Infolgedessen wurden Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Von dem Gesamtstickstoffgehalt wurde der Cyanstickstoff subtrahiert und auf diese Weise der Ammoniakgehalt ermittelt. Die Verbrennungen wurden nach der Dumasschen Methode ausgeführt. Um die vorzeitige Zersetzung des Salzes durch den Kohlensäurestrom im Verbrennungsrohr zu verhindern, wurde das Salz in kleinen verschlossenen Röhrchen, wie sie bei der Viktor Meyer'schen Dampfdichtebestimmung üblich sind, in das Verbrennungsrohr gebracht und mit feinem Kupferoxyd überschichtet.

Analysenresultate.

I.

Chrombestimmung (titrimetrisch; etwas feuchte Substanz).

g Subst	ccm $Na_2 S_2 0_3$ 0.11534 n	%
0.1277	8.99	14.10

Chrombestimmung (gewichtsanalytisch).

g Subst.	g $Cr_2 0_3$	%	Mittel
0.2174	0.0457	14.39	14.37
0.2062	0.0432	14.35	

II.

Chrombestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2 S_2 O_3$ 0.11534 n	%	Mittel
0.2130	15.68	14.75	14.88
0.2585	19.36	15.01	

Sauerstoffbestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2 S_2 O_3$ 0.11534 n	%	Mittel	Cr : O
0.2683	31.55	10 85	11.02	1 : 2.41
0.2213	26.83	11.19		

Kaliumbestimmung.

g Subst.	g $K_2 S O_4$	%	Mittel	Cr : K
0.2070	0.1020	22.13	22.25	1 : 1.99
0.2908	0.1448	22.36		

Cyanbestimmung.

g Subst.	g Ag	%	Mittel	Cr : C N	K : CN
0.2146	0.1086	12.20	12.16	1 : 1.64	1 : 0.82
0.2308	0.1160	12.11			

Ammoniakbestimmung.

g Subst.	ccm N_2	Temp.	Barom.	% N_2	Mittel	% NH_3	Cr : NH_3
0.1656	15.20	20.0	741.0	10.23	10.17	4.31	1 : 0.90
0.1580	13.90	24.1	742.1	10.10			

III.

Chrombestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2 S_2 O_3$ 0.11534 n	%	Mittel
0.1931	14.53	15.08	14.94
0.1043	7.70	14.79	

Sauerstoffbestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2 S_2 O_3$ 0.11534 n	%	Mittel	Cr : O
0.1943	24.37	11.57	11.68	1 : 2.55
0.2187	27.94	11.79		

Kaliumbestimmung.

g Subst.	g $K_2 S O_4$	%	Mittel	Cr : K
0.2575	0.1229	21.43	21.48	1 : 1.91
0.1959	0.0939	21.53		

Cyanbestimmung.

g Subst.	gAg	%	M ittel	Cr : CN	K : CN
0.2041	0.1132	13.37	13.38	1 : 1.80	1 : 0.94
0.2595	0.1442	13.39			

IV.

Chrombestimmung (feuchte Substanz).

g Subst.	ccm $Na_2 S_2 O_3$ 0.11534 n	%
0.2465	17.25	14.02

Cyanbestimmung.

g Subst.	g Ag	%	Cr : CN
0.2078	0.1116	12.94	1 : 1.85

Zusammenstellung der Analysen.

	Gef. II	Gef. III	Mittel	Berechnet
Cr	14.88	14.94	14.91	14.74
O	11.02	11.68	11.35	11.31
K	22.25	21.48	21.87	22.15
CN	12.16	13.38	12.77	14.71
NH_3	4.31		4.31	4.82
$H_2 O$	28.77			25.48

Aus den Resultaten der Analysen ergibt sich folgende Formel für dieses Chromtetroxydderivat:

$$K_2 [Cr O_4 (CN)_2 NH_3] \cdot 5 H_2 O.$$

Molekulargewichtsbestimmung von Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin.

Infolge der leichten Löslichkeit des Salzes in Wasser und seiner Beständigkeit bei 0° wurde auch hier eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode ausgeführt.

Vor der Molekulargewichtsbestimmung wurde eine Chromanalyse ausgeführt, um die Reinheit des Salzes festzustellen. Die Analyse ergab 14.72 %, woraus ersichtlich ist, daß die Substanz vollkommen rein war.

Das Kristallwasser wurde bei diesen Messungen zum Lösungsmittel addiert und die Molekulargewichte auf kristallwasserfreies Salz berechnet.

g Lösungsmittel	g Subst.	Gefrierpunkt beobachtet	Gefrierpunkt Mittel	Depression	Molekulargew.
10.000		4.208			
		4.210			
		4.209	4.209		
10.033	0.0960	3.968			
		3.987			
		3.982	3.979	0.230	76.96
10.098	0.2876	3.578			
		3.582	3.580	0.629	83.77
10.163	0.4943	3.170			
		3.184	3.177	1.032	87.19

Auf folgender Kurve (Fig. 4) sind als Abzisse die Molaritäten und als Ordinate die Molekulargewichte aufgetragen. Durch graphische Extrapolation wurde das Molekulargewicht bei unendlicher Verdünnung zu 71 gefunden.

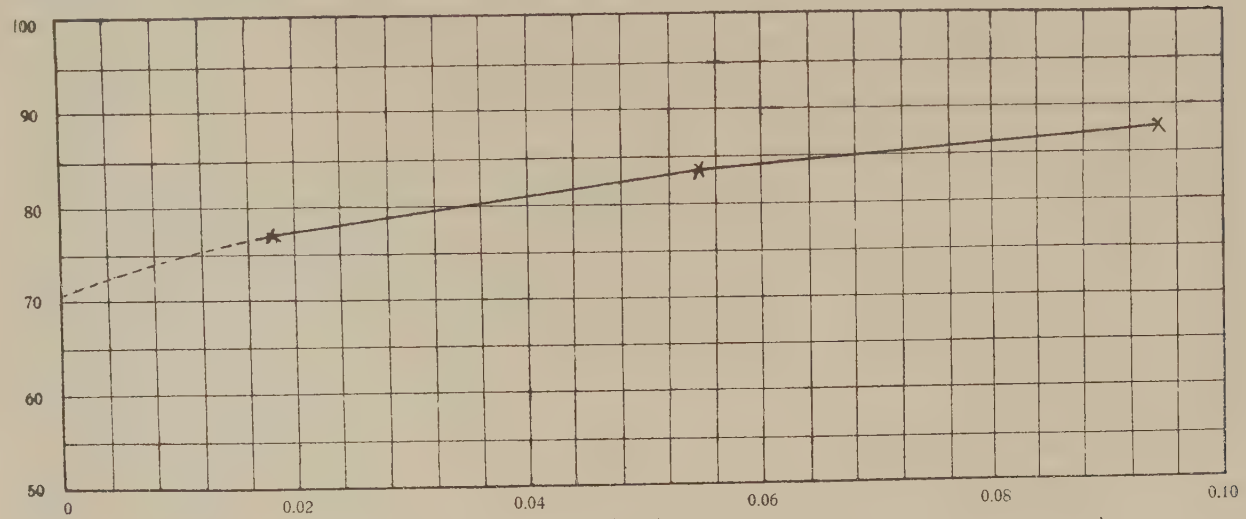

Fig. 4.

Leitfähigkeitsmessung von Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin.

Die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin wurde nach der Kohlrauschschen Methode bestimmt. Als Leitfähigkeitsgefäß diente das Kohlrausch'sche Gefäß, das sich in einem Thermostaten befand, dessen Temperatur auf 18° konstant gehalten wurde. Die Zeichen in der folgenden Tabelle haben die gleiche Bedeutung wie bei den Leitfähigkeitsmessungen von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid.

φ	C	R	a	W	Mittel W	$\varkappa_g$	$\varkappa_e \cdot 10^{-5}$	Λ
11701	3·9819	400	458.0	473.36				
		450	487·0	474.02				
		500	513·5	473.71				
		550	537.5	475.02				
		600	559.0	473·35	473.89	$8.4022 \cdot 10^{-3}$	1.8	98.11
23403	3.9819	700	448.5	860.78				
		800	481.0	863.20				
		900	509·8	865.38				
		1000	537.5	860.66				
		1100	560.5	862·52	862.51	$4.6163 \cdot 10^{-3}$	1.8	107.61
46805	3.9819	1200	431.5	1581.0				
		1300	450.5	1585.7				
		1500	485.0	1592.8				
		1700	515.0	1597·8				
		2000	557·5	1587.5	1588.96	$2.5059 \cdot 10^{-3}$	1.8	116.45
93610	3.9819	2200	428.0	2940·2				
		2500	457.5	2964·5				
		2900	494·5	2964·5				
		3300	526.0	2973.7				
		3500	540.5	2975.5	2963.68	$1.3435 \cdot 10^{-3}$	1.8	124.08
187220	3.9819	4500	446.0	5589.8				
		5000	473.0	5570.9				
		5700	498.0	5745.6				
		6300	523.0	5745.9	5663.05	$7.0310 \cdot 10^{-4}$	1.8	128.25

In Fig. 5 sind als Ordinate die Aequivalentleitfähigkeiten und als Abzisse $\sqrt[3]{1/\varphi \cdot 10^9}$ eingetragen. Durch graphische Extrapolation wurde aus dieser Zeichnung die Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zu 153 ermittelt. Dieser Wert diente als Grundlage zur Bestimmung des Dissoziationsgrades.

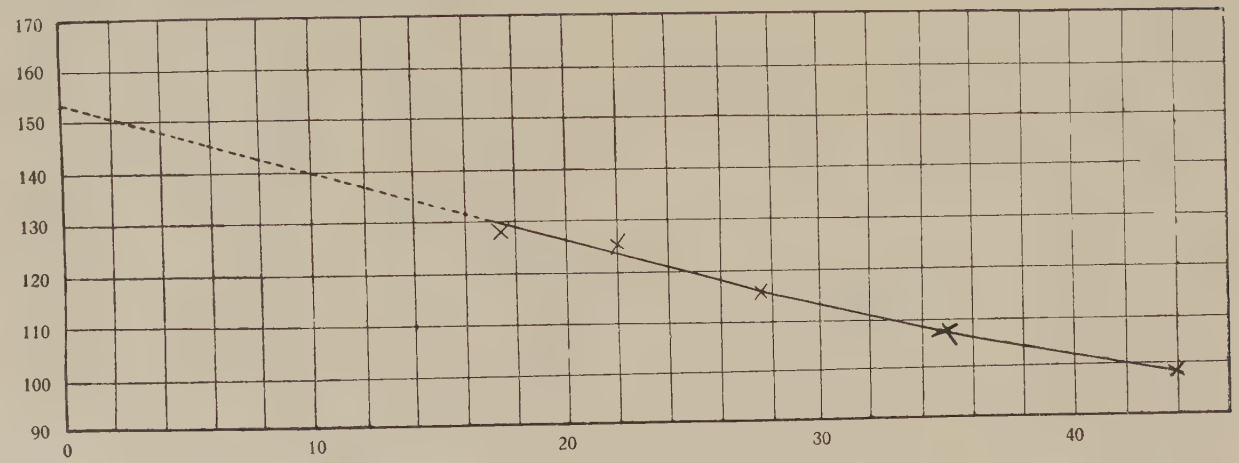

Fig. 5.

In der folgenden Tabelle sind in der 1. Spalte die Normalitäten, in der 2. die dazu gehörigen Aequivalentleitfähigkeiten, in der 3. ist die Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und in der letzten Spalte sind die Dissoziationsgrade angegeben.

Normalität	Λ	$\Lambda\infty$	Dissoziationsgr.
0.04272	98.11	153	0.64
0.02136	107.61		0.71
0.01068	116.45		0.76
0.00534	124.08		0.81
0.00267	128.25		0.84

Aus den Werten des Dissoziationsgrades ist ersichtlich, daß das Salz sehr weitgehend dissoziiert ist.

Zur Bestimmung der Zahl der Jonen, in die ein Molekül des Salzes bei vollkommener Dissoziation zerfällt, wurde zunächst der Dissoziationsgrad für diejenige Konzentration, für die die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt war, durch graphische Extrapolation ermittelt.

Hierzu sind in Fig. 6. als Ordinate die Dissoziationsgrade und als Abszisse die Normalitäten eingetragen. Die Zahl der Jonen (n), in die ein Molekül des vollkommen dissoziierten Salzes zerfallen ist, wurde wie beim Kaliumdichromtetroxydpentacyanid nach der Formel

$$n = \frac{\frac{t}{t_0} - 1}{\alpha} + 1$$

berechnet.

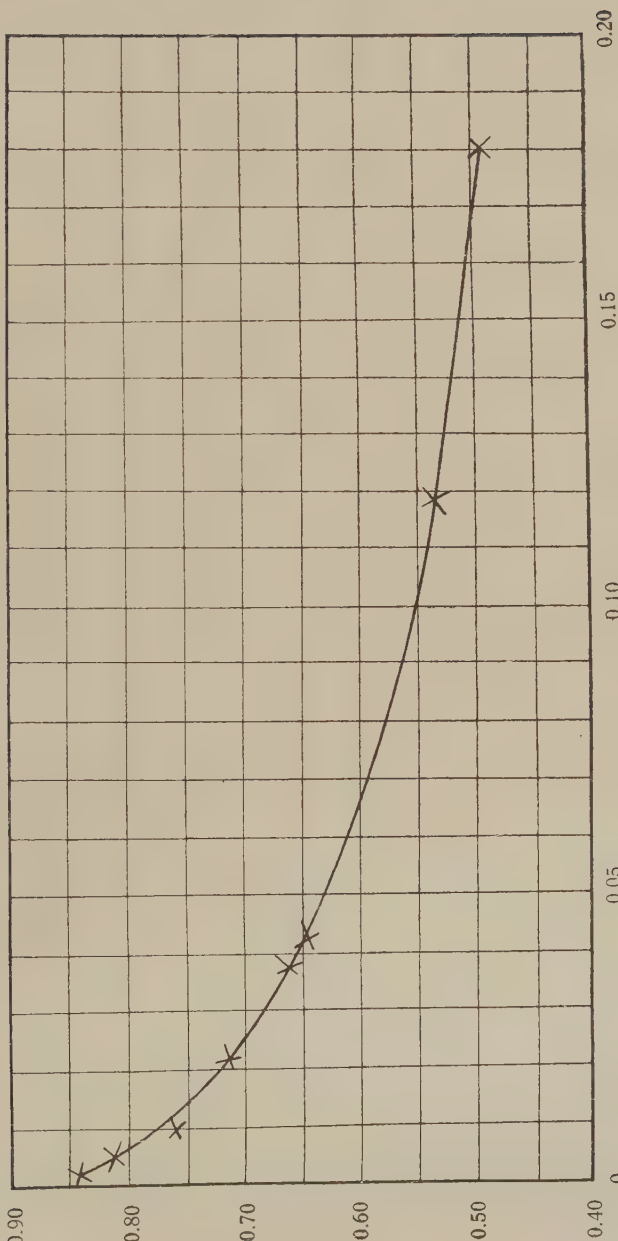

Fig. 6.

g Subst.	t	t_0	α	n	Mittel
0.0960	0.230	0.0672	0.66	4.66	4.95
0.2876	0.629	0.1999	0.53	5.06	
0.4943	1.032	0.3415	0.49	5.13	

Wenn das Salz im Sinne der Gleichung:

$K_2\,[Cr\,O_4\,(CN)_2\,NH_3] = 2\,K^{\cdot} + [Cr\,O_4\,(CN)_2\,NH_3]''$

dissoziiert wäre, so würde die Zahl der Jonen 3 und das Molekulargewicht bei unendlicher Verdünnung 87.82 betragen. Da aber der n Wert 4.95 beträgt, so folgt, daß der Komplex im Sinne der Gleichung weiter dissoziiert ist:

$[Cr\,O_4\,(CN)_2\,NH_3]'' = [Cr\,O_4\,(CN)]' + (CN)' + NH_3$

Damit stimmt überein, daß auch das Molekulargewicht für unendliche Verdünnung, das durch graphische Extrapolation der durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmten Werte ermittelt wurde, kleiner als oben angegeben, nämlich gleich 71, ist.

Wie oben erwähnt, erhält man Kaliumchrom tetroxyddicyanidmonamin, indem man eine wässrige Lösung von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid mit Ammoniak versetzt und dann mit Alkohol solange schüttelt, bis sich das Salz in feinen Nadeln ausscheidet. Schüttelt man mit Alkohol nur solange, bis eine schwache Trübung entsteht, so scheidet sich das Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin nicht in Nadeln sondern in Platten ab. Die optischen Eigenschaften der Platten sind die gleichen wie die der Nadeln; ebenso ist die chemische Zusammensetzung die gleiche, nur ist das Plattensalz stärker hygroskopisch. Das Plattensalz hat nicht wie das Nadelsalz 5 Moleküle Kristallwasser sondern nur 4.

Im folgenden sind die Analysenzahlen dieses Salzes angeführt.

Analysen von $K_2[CrO_4(CN)_2NH_3] \cdot 4H_2O$.

I. (etwas feuchte Substanz).

Chrombestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.11534 n	%	Mittel
0.3145	20.64	13.15	13.27
0.2540	16.96	13.38	

Sauerstoffbestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.11534 n	%	Mittel	Cr : O
0.2151	23.16	9.94	9.85	1 : 2.12
0.2278	24.06	9.75		

Kaliumbestimmung.

g Subst.	g K_2SO_4	%	Mittel	Cr : K
0.2503	0.1184	21.33	21.12	1 : 2.12
0.2427	0.1131	20.93		

Cyanbestimmung.

g Subst.	g Ag	%	Mittel	Cr : CN	K : CN
0.2390	0.1285	12.96	13.05	1 : 1.97	1 : 0.93
0.2406	0.1309	13.11			

Ammoniakbestimmung.

g Subst.	ccm N_2	Temp.	Barom.	% N_2	Mittel	% NH_3	Cr : NH_3
0.1451	13.20	22.50	742.0	10.03	9.97	3.56	1 : 0.82
0.1575	14.15	23.70	742.5	9.87			

II. (etwas feuchte Substanz).

Chrombestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.11534 n	%
0.2440	16.62	13.65

Kaliumbestimmung.

g Subst.	g K_2SO_4	%	Cr : K
0.2932	0.1387	21.24	1 : 2.07

III. (vollständig trockene Substanz).

Chrombestimmung.

g Subst.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.11534 n	%
0.2587	20.28	15.71

Der Kristallwassergehalt konnte auch in diesem Salze nicht direkt bestimmt werden, da es beim Erwärmen Blausäure und Ammoniak abspaltet. Durch den Peroxydsauerstoff wird das Ammoniak zum Teil zu Wasser oxydiert.

Für die Formel $K_2 [Cr O_4 (CN)_2 NH_3] 4 H_2 O$ berechnet sich ein Chromgehalt von 15.54%; das Salz hat also 4 Moleküle Kristallwasser.

Zusammenfassung.

1. Es wurde bewiesen, daß bei der Zersetzung von Chromsäure und Chromaten durch konzentrierte Schwefelsäure kein Ozon entsteht. Infolgedessen liegt kein Grund vor, im Molekül der Chromsäure eine ozonartige Sauerstoffbindung anzunehmen. Das Chrom ist also in der Chromsäure 6 wertig.

2. Es wurde ein wasserhaltiges Kaliumchromat von der Formel $K_2 Cr O_4 \cdot 4 H_2 O$ dargestellt.

3. Es wurde eine neue verbesserte Darstellungsmethode für Chromtetroxydtriamin ausgearbeitet.

4. Versetzt man die wässrige Lösung von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid mit Ammoniak, so entsteht Kaliumchromtetroxyddicyanidmonamin. Es wurden 2 Hydrate dieses Salzes gewonnen, eines mit 5 Molekülen Kristallwasser, das in Nadeln und eines mit 4 Molekülen Kristallwasser, das in Plattenform kristallisiert. Dieses Salz stellt den Uebergang von dem von Wiede gefundenen Chromtetroxydtriamin zum Chromtetroxydtricyanid dar. Von der ganzen Reihe:

$$\left[\begin{matrix} NH_3 \cdot & =O \\ NH_3 \cdot Cr & =O \\ NH_3 \cdot & =O_2 \end{matrix}\right] \qquad K\left[\begin{matrix} CN - & =O \\ NH_3 \cdot Cr & =O \\ NH_3 \cdot & =O_2 \end{matrix}\right]$$

$$K_2\left[\begin{matrix} CN - & =O \\ CN - Cr & =O \\ NH_3 \cdot & =O_2 \end{matrix}\right] \qquad K_3\left[\begin{matrix} CH - & =O \\ CH - Cr & =O \\ CH - & =O_2 \end{matrix}\right]$$

ist also nunmehr das 1., 3., und 4. Glied bekannt.

5. Durch Versetzen von Chromsäurelösung mit einer Lösung von Cyankali und mit Wasserstoffsuperoxyd wurde Kaliumdichromtetroxydpentacyanid gewonnen.

Das Salz kristallisiert mit 5 Molekülen Kristallwasser Es leitet sich von dem letzten Gliede der obigen Reihe in der Weise ab, daß ein $(CN)'$ Rest durch den Komplex $[Cr\,O_4\,(C\,N)_3]$ ersetzt ist. Dieses Salz hat also die Konstitutionsformel

$$K_5\left[\begin{matrix}CN- & & =O\\ CN- & Cr & =O\\ [Cr\,O_4\,(CN)_3]\cdot & & =O_2\end{matrix}\right]\cdot$$

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1906/07 in der philosophischen Abteilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Freiburg i. B. begonnen und im Sommersemester 1908 zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozent Dr. E. H. Riesenfeld für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die mir bei der Ausführung derselben zu Teil gewordene wertvolle Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso sei es mir gestattet, für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. L. Gattermann meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.